

(19) DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

2007 402

Int.Cl.³

3(51) C 07 D495/04

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veroeffentlicht

(21) WP C 07 D/ 2340 986

(22) 15.10.81

(44) 08.06.83

(71) siehe (72)

(72) GEWALD, KARL, DR. RER. NAT., DIPL.-CHEM.; HAIN, UTE; SCHMIDT, MARTINA, DIPL.-CHEM., DD

(73) siehe (72)

(74) TECHNISCHE UNIVERSITAET DRESDEN, DIREKTORAT F. FORSCHUNG, BFSN 8027 DRESDEN
MOMMSENSTR. 13

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON SUBSTITUIERTEN 3,4-DIAMINOTHIENO [2,3-B] PYRROLEN

(57) Die Titelverbindungen I, die als Zwischenprodukte insbesondere für Farbstoffe Verwendung finden können, werden erfindungsgemäß hergestellt, indem substituierte 2,4-Diaminothiophen-3-carbonitrile II mit acceptorsubstituierten Halogenmethanen III in einer Stufe in Gegenwart von Basen umgesetzt werden.

-1- 234098 6

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von substituierten 3,4-Diaminothieno[2,3-b]pyrrolen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von substituierten 3,4-Diaminothieno[2,3-b]pyrrolen. Derartige Verbindungen können als Zwischenprodukte, insbesondere für Farbstoffe, Bedeutung erlangen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Substituierte oder unsubstituierte 3,4-Diaminothieno[2,3-b]pyrrole sind bisher in der Literatur noch nicht beschrieben worden. Verwandte substituierte 4-Aminothieno[2,3-b]pyrrole wurden nach Z. Heterocycl. Chem. 11, 143 (1974) aus 2-Aminothiophen-3-carbonitrilen und Glyoxylsäureester in mehreren Stufen, sowie nach Bull. Soc. chim. France 1975, 1786 aus 2-Acylaminothiophen-3-carbonitrilen und speziellen α -Halogencarbonylverbindungen hergestellt.

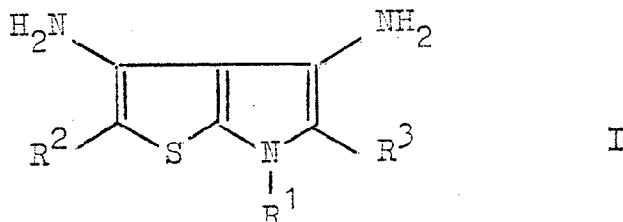
Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, substituierte 3,4-Diaminothienopyrrole in einfacher Weise herzustellen.

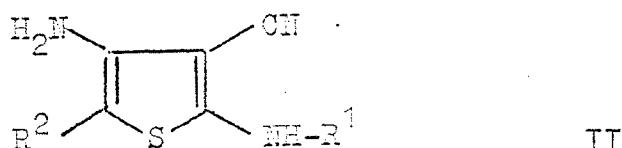
Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, bisher nicht bekannte, substituierte 3,4-Diaminothieno[2,3-b]pyrrole durch ein

einfaches Verfahren zugänglich zu machen. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß substituierte 3,4-Diaminopyrrole der allgemeinen Formel I



worin R^1 einen Aryl- oder Allylrest bedeutet und R^2 sowie R^3 gleich oder verschieden voneinander Alkoxy-carbonyl-, Acyl-, Nitril- oder Carbamidogruppen sein können, hergestellt werden, indem substituierte 2,4-Diaminothiophen-3-carbonitrile der Formel II,



worin R^1 und R^2 die oben angegebene Bedeutung besitzen, mit acceptorsubstituierten Halogenmethanen der Formel III,



in der X ein Brom- oder Chloratom darstellt und R^3 die für I angegebene Bedeutung besitzt, umgesetzt werden. Dies geschieht in einer Stufe bei Temperaturen von 60-150 °C in einem Lösungsmittel, vorzugsweise Dimethylformamid, und in Gegenwart von Basen, vorzugsweise durch sukzessiven Zusatz von Kaliumcarbonat für die Alkylierung und Triethylamin für die Cyclisierung. Die als Ausgangsprodukte benötigten Thiophenderivate der Formel II sind in bekannter Weise durch Cyclisierung nach Canad.J.Chem. 48, 2709 (1970), 49, 1372 (1971) und Dissertation M.Hentschel, Technische Universität Dresden, 1974, in einfachen Verfahren erhältlich.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1: 3,4-Diamino-6-phenylthieno[2,3-b]pyrrol-2,5-dicarbonsäurediethylester

0,02 mol 4-Amino-3-cyan-2-phenylaminothiophen-5-carbonsäureethylester, gelöst in 30 ml absoluten Dimethylformamid, werden zusammen mit 0,02 mol Bromessigsäureethylester und 0,04 mol wasserfreiem Kaliumcarbonat 2 Std. bei 120-130 °C gerührt. Dann tropft man bei 90 °C 2 ml Triethylamin zu und röhrt bei dieser Temperatur noch eine Std. Nach dem Erkalten wird in das 6-8fache Volumen Eiswasser eingerührt, 2 Std. stehen gelassen, abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Nach Umkristallisation aus Ethanol schmilzt das Produkt bei 176-178 °C. Rohausbeute 69 %, Reinausbeute 50 %.

Beispiel 2: 3,4-Diamino-5-benzoyl-6-phenylthieno[2,3-b]pyrrol-2-carbonsäureethylester

Ein Gemisch, bestehend aus 0,02 mol 4-Amino-3-cyan-2-phenylaminothiophen-5-carbonsäureethylester, 0,02 mol Phenacylbromid, 0,04 mol wasserfreiem Kaliumcarbonat und 30 ml absolutem Dimethylformamid wird 2 Std. bei 120-130 °C gerührt. Dann tropft man bei 90 °C 2 ml Triethylamin zu und röhrt noch 1 Std. bei dieser Temperatur. Nach Abkühlung wird in das 6-8fache Volumen Wasser eingerührt, nach 2 Stunden abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Umkristallisiert wird aus n-Propylalkohol. Schmp. 215-217 °C, Rohausbeute 82 %, Reinausbeute 61 %.

Beispiel 3: 3,4-Diamino-5-cyan-6-phenylthieno[2,3-b]pyrrol-2-carbonsäureethylester

0,02 mol 4-Amino-2-phenylaminothiophen-3-cyan-5-carbonsäureethylester werden mit 0,02 mol Chloracetonitril wie im Beispiel 1 beschrieben umgesetzt und aufgearbeitet. Aus Dimethylformamid umkristallisiert, schmilzt das Produkt bei 295-298 °C. Reinausbeute 54 %.

Beispiel 4: 6-Allyl-3,4-diaminothieno[2,3-b]pyrrol-2,5-dicarbonsäurediethylester

0,02 mol 2-Allylamino-4-amino-3-cyathiophen-5-carbonsäureethylester wurden in 30 ml Dimethylformamid zusammen mit 0,02 mol Bromessigsäureethylester und 0,04 mol Kaliumcarbonat 2 Std. bei 120-130 °C gerührt. Anschließend gab man bei 90 °C 2 ml Triethylamin zum Reaktionsgemisch und rührte bei dieser Temperatur eine weitere Stunde. Nach Abkühlung wurde in das 6fache Volumen Wasser eingerührt, abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Nach dem Umkristallisieren aus Ethanol schmolz das Produkt bei 67-69 °C. Rohausbeute 88 %, Reinausbeute 66 %.

Beispiel 5: 3,4-Diamino-2-carbamido-6-phenylthieno[2,3-b]pyrrol-5-carbonsäureethylester

Wie im Beispiel beschrieben, werden 0,02 mol 4-Amino-3-cyan-2-phenylaminothiophen-5-carbonsäureamid mit 0,02 mol Bromessigsäureethylester ungesetzt und aufgearbeitet. Umkristallisiert wird aus Dimethylformamid/Wasser. Schmp. 242-245 °C. Ausbeute 52 %.

Beispiel 6: 3,4-Diamino-6-phenylthieno[2,3-b]thiophen-2,5-dicarbonsäuredinitril

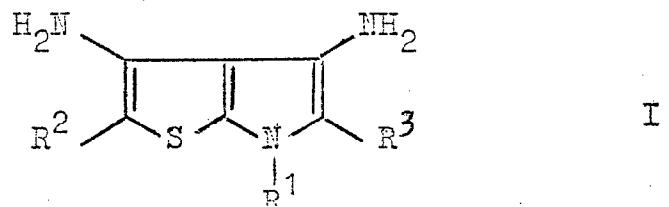
Eine Lösung von 0,02 mol 4-Amino-2-phenylaminothiophen-3,5-dicarbodinitril in 30 ml abs. Dimethylformamid wird mit 0,02 mol Chloracetonitril und 0,04 mol wasserfreiem Kaliumcarbonat versetzt und das Gemisch 3 Std. bei 125 °C gerührt. Anschließend tropft man bei 90 °C 2 ml Triethylamin zu und röhrt noch 1 Std. bei dieser Temperatur. Nach dem Erkalten wird in das 6-fache Volumen Eiswasser eingerührt und nach einstdg. Stehen abgesaugt. Das Rohprodukt wird in n-Propylalkohol heiß gelöst, filtriert, mit Wasser verdünnt und abgesaugt. Danach wird aus n-Propylalkohol/Wasser (2:1) umkristallisiert. Schmp. 257-259 °C, Ausbeute 54 %.

Beispiel 7: 3,4-Diamino-5-carbamido-1-phenylthieno-[2,3-b]pyrrol-2-carbonsäureethylester

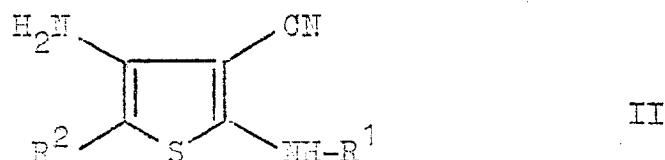
Ein Gemisch von 20 mmol 4-Amino-3-cyan-2-phenylamino-thiophen-5-carbonsäureethylester, 20 mmol Chloracetamid, 40 mmol K_2CO_3 und 30 ml abs. Dimethylformamid werden 2 Std. bei 120 °C gerührt. Bei 90° setzt man 2 ml Triethylamin und röhrt noch 0,5 Std. Nach dem Erkalten wird in 200 ml Eiswasser eingerührt und nach 1 Std. abgesaugt. Das trockene Rohprodukt wird 30 Min. in einer Lösung von 0,3 g Na in 15 ml abs. Ethanol erhitzt. Danach röhrt man in Wasser ein und saugt ab. Schmp. 191-193 °C (Ethanol). Ausbeute 55 %.

Erfindungsanspruch

Verfahren zur Herstellung von substituierten 3,4-Diaminothieno[2,3-b]pyrrolen der allgemeinen Formel I,



worin R^1 einen Aryl- oder Allylrest bedeutet und R^2 sowie R^3 gleich oder verschieden voneinander Alkoxy-, carbonyl-, Acyl-, Nitril- oder Carbamidogruppen sein können, gekennzeichnet dadurch, daß substituierte 2,4-Diaminothiophen-3-carbonitrile der Formel II,



worin R^1 und R^2 die oben angegebene Bedeutung besitzen, mit acceptorsubstituierten Halogenmethanen der Formel III



in der X ein Chlor- oder Bromatom darstellt und R^3 die oben angegebene Bedeutung besitzt, in einem Lösungsmittel, vorzugsweise Dimethylformamid, bei 60-150 °C in Gegenwart von Basen umgesetzt werden und dabei als Basen nacheinander Kaliumcarbonat und Triethylamin zugesetzt werden.